



(51) Internationale Patentklassifikation 5 :  C07C 69/96, G03F 7/039 C08F 20/30		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/15549  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. September 1992 (17.09.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01707			(74) Anwalt: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT WERK KALLE-ALBERT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 3540, Rheingaustraße 190, D-6200 Wiesbaden 1 (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 9. September 1991 (09.09.91)			
(30) Prioritätsdaten: P 41 06 558.1 1. März 1991 (01.03.91) DE			(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).			
(72) Erfinder; und			Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : PRZYBILLA, Klaus, Jürgen [DE/DE]; Beethovenstraße 19, D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE). DAMMEL, Ralph [DE/US]; 70 Wood Cove Drive, Wood Estates, Coventry, RI 02816 (US). PAWLOWSKI, Georg [DE/DE]; Fritz-Kalle-Straße 34, D-6200 Wiesbaden (DE).			Mit internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen.
<b>(54) Title:</b> UNSATURATED POLYMERS AND RADIATION-SENSITIVE MIXTURE MADE THEREFROM			
<b>(54) Bezeichnung:</b> UNGESÄTTIGTE POLYMERE UND DAMIT HERGESTELLTES STRAHLUNGSEMPFINDLICHES GEMISCH			
<b>(57) Abstract</b>			
The invention concerns new polymers with units consisting of esters of $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids and a positively acting radiation-sensitive mixture which contains these polymers as binders and is insoluble or at least only slightly soluble in water or in aqueous-alkaline solutions. The mixture also contains a photoactive compound which, when irradiated, releases a strong acid that splits off protective groups present in the binder and causes a sharp increase in the solubility of the binder, and hence of the mixture, in aqueous-alkaline solution. The mixture is sensitive to UV, electron and X-radiation and is particularly suitable for use as a resist material. The invention also concerns new esters of $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids from which these polymers are constructed. The invention further concerns a positively or negatively acting radiation-sensitive recording material with a carrier on which a positively or negatively acting layer containing the radiation-sensitive mixture of the invention is located.			
<b>(57) Zusammenfassung</b>			
Die Erfindung betrifft neue Polymere mit Einheiten aus Estern von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren sowie ein positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch, das diese Polymere als Bindemittel enthält und in Wasser und in wäßrig-alkalischen Lösungen unlöslich oder zumindest schwer löslich ist. Das Gemisch enthält weiterhin eine photoaktive Verbindung, die bei Bestrahlung eine starke Säure freisetzt, die ihrerseits in dem Bindemittel vorhandene Schutzgruppen abspaltet und dadurch bewirkt, daß die Löslichkeit des Bindemittels und somit auch des Gemisches in wäßrig-alkalischer Lösung stark ansteigt. Das Gemisch ist sensibel gegenüber UV-, Elektronen- und Röntgenstrahlen und eignet sich besonders als Resistmaterial. Die Erfindung betrifft daneben neue Ester von $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, mit denen die Polymere aufgebaut sind. Außerdem betrifft die Erfindung ein positiv bzw. negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer darauf befindlichen positiv oder negativ arbeitenden Schicht, die das erfundungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch enthält.			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Malí
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Bulgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Ungesättigte Polymere und damit hergestelltes strahlungsempfindliches Gemisch

Die Erfindung betrifft neue Polymere mit Einheiten aus Estern von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren sowie ein strahlungsempfindliches Gemisch, das diese Polymere als Bindemittel enthält und in Wasser und in wäßrig-alkalischen Lösungen unlöslich oder zumindest schwer löslich ist. Das Gemisch enthält weiterhin eine photoaktive Verbindung, die bei Bestrahlung eine starke Säure freisetzt, die ihrerseits in dem Bindemittel vorhandene Schutzgruppen abspaltet und dadurch bewirkt, daß die Löslichkeit des Bindemittels und somit auch des Gemisches in wäßrig-alkalischer Lösung stark ansteigt. Das Gemisch ist besonders sensitiv gegenüber UV(220-400 nm)-, Elektronen- und Röntgenstrahlen und eignet sich besonders als Resistmaterial, doch auch zur Herstellung von Druckplatten. Die Erfindung betrifft daneben neue Ester von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, mit denen die Polymere aufgebaut sind.

Strahlungsempfindliche Gemische sind an sich bekannt. Kommerziell werden besonders positiv arbeitende Gemische als Resistmaterial verwendet, die neben o-Chinondiazid ein in wäßrig-alkalischer Lösung lösliches Bindemittel, wie Poly(4-hydroxy-styrol) oder ein Novolak, enthalten. Die Empfindlichkeit dieser Systeme gegenüber Strahlung, besonders kurzwelliger Strahlung, ist jedoch teilweise unbefriedigend. Durch die hohe intrinsische Absorption im UV-2-Bereich (220-300 nm) sind Novolake als Bindemittel in einem Einlagen-Resistmaterial für die Deep-UV-Lithographie (220-330 nm) ungeeignet. Poly(hydroxystyrol) weist demgegenüber günstigere Absorptionseigenschaften im UV-Bereich auf und zeichnet sich auch durch einen höheren Wärmestand aus. Jedoch ist dieses Polymer nur durch aufwendige mehrstufige Synthesen zugänglich, und seine

lithographischen Eigenschaften sind wegen seiner unausge-  
wogenen Hydrophilie/Hydrophobie-Bilanz sowohl in 3-  
Komponenten- als auch in 2-Komponenten-Systemen nicht  
unproblematisch. Daher besteht ein Bedarf an Bindemitteln  
5 für hochauflösende, hochempfindliche Resistmaterialien  
mit guter Ätzresistenz, guter Transparenz und hohem Wär-  
mestand für die UV-2-Lithographie, die wäßrig-alkalisch  
entwickelbar sind.

10 Bekannt ist es auch, die Strahlungsempfindlichkeit von  
strahlungsempfindlichen Gemischen durch den Zusatz einer  
Verbindung zu erhöhen, die unter Einwirkung von Strahlung  
eine Säure freisetzt, die dann Sekundärreaktionen kataly-  
siert. Solche unter Einwirkung von Strahlung eine starke  
15 Säure bildende Verbindungen sind z. B. Diazonium-,  
Phosphonium-, Sulfonium- und Iodoniumsalze, Nitroben-  
zylester, phenolische Methansulfonate, Diazo- und Halo-  
genverbindungen. Die Verwendung der Oniumsalze als photo-  
chemische Säurebildner in Resistmaterialien ist z.B. aus  
20 der US-A 4 491 628 bekannt. Einen Überblick über die  
Anwendungen von Oniumsalzen in Resistmaterialien gibt  
Crivello in Org. Coatings and Appl. Polym. Sci., 48, p. 65-  
69 (1985).

25 Strahlungsempfindliche Gemische von Polymeren mit säure-  
labilen Seitengruppen und photochemischen Säurebildnern  
sind aus den US-A 4 491 628, 4 689 288 und 4 770 977 be-  
kannt. Konkret offenbart sind in den genannten Schriften  
allein Polymere aus para-substituiertem Styrol oder  $\alpha$ -  
30 Alkyl-styrol. Als säurelabile para-Substituenten sind  
u.a. tert.-Butoxycarbonyloxy- und Trialkylsilanyloxy-  
Gruppen aufgeführt. Diese polymeren Bindemittel sind  
hydrophob und werden erst nach der Belichtung alkalilös-  
lich.

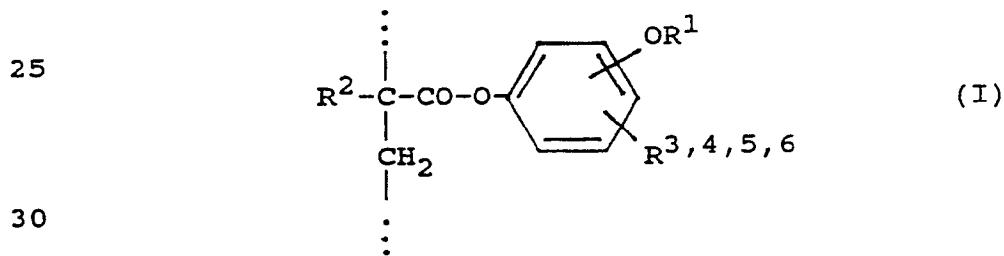
- 3 -

Copolymere mit säurelabilen Gruppen, die über ein phenolisches Sauerstoffatom gebunden sind, beispielsweise Copolymeren aus p-Hydroxystyrol und tert.-butoxycarbonyloxystyrol, sind aus J.Poly. Sci., Part A, Polym. Chem. 5 Ed., Vol. 24, 2971-2980 (1986) bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues, im kurzweligen UV-Bereich hoch strahlungsempfindliches Gemisch für die Herstellung von Reliefstrukturen bereitzustellen, das sich mit wässrig-alkalischen Lösungen entwickeln lässt. 10

Gelöst wird die Aufgabe durch ein strahlungsempfindliches Gemisch, das ein polymeres Bindemittel mit säurespaltbaren Seitengruppen und eine bei Bestrahlung eine starke Säure bildende Verbindung enthält. Das strahlungsempfindliche Gemisch ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an 15

neuen Polymeren mit Einheiten der allgemeinen Formel 20  
(I)



worin

R¹ eine durch Säure abspaltbare Gruppe,

35 R² ( $C_1-C_4$ )Alkyl, Halogen( $C_1-C_4$ )alkyl oder Wasserstoff bedeutet, und

R³,⁴,⁵,⁶ voneinander unabhängig einen gegebenenfalls halogen-substituierten aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen

- 4 -

Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom oder Wasserstoff darstellen.

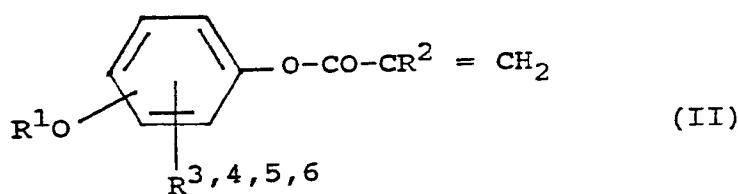
5 Es enthält daneben eine bei Bestrahlung eine starke Säure bildende Verbindung.

Das erfindungsgemäße Gemisch zeigt im Vergleich zu den bekannten Gemischen mit Poly-(Vinyl-Phenol) oder Novolaken als Bindemittel folgende Vorteile:

10 a) gute UV-2-Transparenz,  
b) leichte Zugänglichkeit der ungeschützten Monomere,  
c) leichte Zugänglichkeit der geschützten Monomere,  
d) Stabilität der ungeschützten Monomere,  
15 e) Homo- und Copolymerisierbarkeit zu hohen Molekulargewichten der geschützten sowie der ungeschützten Monomere,  
f) hoher Wärmestand,  
g) gute Ätzresistenz,  
20 h) ausgewogene Hydrophilie/Hydrophobie-Bilanz und  
i) gute Haftungseigenschaften.

Polymere mit Einheiten der allgemeinen Formel I sind prinzipiell herstellbar auf zwei verschiedenen Wegen. Zum 25 einen können sogenannte "geschützte" Monomere der allgemeinen Formel II

30



35

worin  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^6$  die oben angegebene Bedeutung haben,

- 5 -

allein oder mit anderen Monomeren polymerisiert werden. Solche Monomere sind neu und Teil der vorliegenden Erfindung. Beispiele für Monomere der allgemeinen Formel II sind mit säurelabilen Gruppen R<sup>1</sup> gebildete Derivate des Brenzkatechin-mono(meth)acrylats, Resorcin-mono(meth)-acrylats und Hydrochinon-mono(meth)acrylats. Als säurespaltbare Gruppe R<sup>1</sup> ist besonders Benzyl, Trialkylsilyl, tert.-Butoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Benzyloxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Tetrahydropyranyl oder Tetrahydrofuran-yl geeignet. Besonders bevorzugt sind Monomere mit R<sup>2</sup> = H oder Methyl und R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = H. Beispiele besonders bevorzugter Monomeren sind (Meth)acrylsäure-(4-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)-ester und (Meth)acrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)-ester. Die Monomethacrylate von Dihydroxybenzolen sind auch in monomerer Form stabil und können zu Polymeren mit hohen Molekulargewichten polymerisiert werden. Diese Polymere können dann in einem Folgeschritt derivatisiert werden, um die Gruppen R<sup>1</sup> einzuführen. Diese Verfahrensweise ist jedoch nicht bevorzugt, da sich die phenolischen Hydroxygruppen in den Polymeren nicht immer in reproduzierbarer Weise derivatisieren lassen. Zugleich ist es bei dem zweistufigen Verfahren unvermeidlich, daß Reste der bei der Derivatisierungsreaktion verwendeten Base im Produkt verbleiben.

4-Hydroxystyrol ist dagegen in freier Form nicht beständig. Es läßt sich zudem nur in einer 4-Stufen-Synthese mit schlechten Ausbeuten herstellen. Deshalb kann als Ausgangsmaterial für die Polymerisation nur ein geschütztes 4-Hydroxystyrol, wie 4-(tert.-Butoxy-carbonyloxy)-styrol, verwendet werden. Letzteres wird über eine Wittig-Reaktion aus 4-Hydroxy-benzaldehyd hergestellt (US-A 4,491,628). Alternativ dazu ist Poly(4-hydroxy-styrol) mit geeigneten Schutzgruppen umgesetzt worden. Dieses Herstellungsverfahren hat jedoch den gravierenden

- 6 -

Nachteil, daß dadurch das Bindemittel mit Metallionen und mit Base kontaminiert wird. Das Vorhandensein von Basen ist für photochemisch verstärkt arbeitende Systeme nachteilig. Eine hohe Metallionenkontamination ist für die Herstellung von Halbleitern sogar inakzeptabel. Nach diesem Verfahren hergestellte Bindemittel zeigen häufig nicht reproduzierbare lithographische Eigenschaften.

Diese Nachteile sind mit den erfindungsgemäßen Polymeren und dem damit hergestellten erfindungsgemäßen strahlungs-empfindlichen Gemisch nicht mehr verbunden.

Die erfindungsgemäßen polymeren Bindemittel können sowohl Homopolymere, die ausschließlich Einheiten der allgemeinen Formel I enthalten, als auch Co- und Terpolymere sein. In den Co- und Terpolymeren sind neben den Einheiten der allgemeinen Formel I bevorzugt Einheiten, abgeleitet von "ungeschützten" und/oder säurestabil geschützten Monomeren, der allgemeinen Formel II vorhanden ( $R^1$  ist in diesen Monomeren Wasserstoff bzw. ein durch Säure nicht abspaltbarer Rest). In den Co- und Terpolymeren können jedoch auch Einheiten vorkommen, die von anderen üblichen Vinylmonomeren abgeleitet sind. Als solche weiteren Monomere können besonders Ester oder Amide der (Meth)acrylsäure, wie Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), aber auch Methacrylsäure selber, Hydroxypropylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methacrylamid und Hydroxyethylmethacrylamid, fungieren. Die Haftungseigenschaften des Bindemittels lassen sich dadurch modifizieren.

Gemische mit erhöhter Plasmabeständigkeit werden dann erhalten, wenn zur Herstellung von Co- oder Terpolymeren Silicium enthaltende Monomere verwendet werden.

- 7 -

Schließlich sind darüber hinaus auch Copolymeren mit Maleinimid verwendbar, die in wäßrig alkalischen Lösungen eine erhöhte Löslichkeit zeigen und eine höhere Transparenz im deep UV-Bereich aufweisen. Den gleichen Effekt  
5 zeigen auch Copolymeren mit Styrol, substituiertem Styrol, mit Vinylethern, Vinylestern, Vinylsilanverbindungen oder (Meth)acrylsäureestern. Die erfindungsgemäßen Polymeren enthalten mindestens 10 mol-% an Einheiten der allgemeinen Formel I. Ihr mittleres Molekulargewicht  $M_n$  liegt  
10 zwischen 2.000 und 100.000, vorzugsweise zwischen 5.000 und 40.000 g/mol.

Das Bindemittel mit säurespaltbaren Gruppen ist im erfindungsgemäßen Gemisch im allgemeinen in Mengen von 45 bis  
15 98, vorzugsweise 90 bis 98 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe im strahlungsempfindlichen Gemisch enthalten.

Als Säurebildner kommen im Prinzip alle Verbindungen in Frage, die bei Bestrahlung eine starke Säure bilden. Beispiele besonders geeigneter Säurebildner sind Sulfoniumsalze der allgemeinen Formel  $[(C_6H_5)_3S]^+X^-$ , wobei X besonders für Chlorid, Bromid, Perchlorat, Hexafluorophosphat, Hexafluorarsenat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat oder ein Sulfonat, wie Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Tosylat, Hexafluorpropansulfonat, steht. Geeignet sind auch Nitrobenzylester, Bissulfonyldiazomethane, Pyrogallol-sulfonsäureester und Halogenverbindungen. Für die Bestrahlung mit kurzwelligen UV-Strahlen sind jedoch Jodonium- und besonders Sulfoniumsalze bevorzugt. Der Säurebildner ist in dem Gemisch in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe in dem strahlungsempfindlichen Gemisch, vorhanden.

Das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch kann zusätzlich noch weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

5 Um das erfindungsgemäße Gemisch auf ein Trägermaterial auftragen zu können, wird es bevorzugt in einem organischen Lösemittel gelöst, wobei der Feststoffgehalt im allgemeinen im Bereich zwischen 5 und 40 Gew.-% liegt. Als Lösemittel kommen bevorzugt aliphatische Ketone, 10 Ether und Ester sowie beliebige Mischungen davon in Frage. Besonders bevorzugt sind Alkylenglykol-mono-alkylether, wie beispielsweise Ethylcellosolve, Ethylen-glykol-mono-butylether, Methylcellosolve und 1-Methoxy-2-propanol, Alkylenglykolalkylether-ester, wie z. B. 15 Methylcellosolve-acetat, Ethylcellosolve-acetat, Propylenglykol-methylether-acetat und Propylenglykol-ethylether-acetat, Ketone, wie beispielsweise Cyclohexanon, Cyclopentanon und Butanon, sowie Acetate, wie Butylacetat, und Aromaten, wie Toluol und Xylol. Die Auswahl der entsprechenden Lösemittel bzw. deren Mischungen richtet sich nach der Wahl des jeweiligen phenolischen 20 Polymers und der photoempfindlichen Komponente.

Weiterhin können andere Zusätze wie Haftvermittler, Netz- 25 mittel, Farbstoffe und Weichmacher zugesetzt werden.

Gegebenenfalls können auch Sensibilisatoren in geringen Mengen zugesetzt werden, um den Säurebildner für Strahlung im längerwelligen UV- bis hin zum sichtbaren Bereich 30 zu sensibilisieren. Polycyclische Aromaten wie Pyren und Perylen sind hierfür bevorzugt, jedoch können auch Farbstoffe, die als Sensibilisatoren wirken, verwendet werden.

35 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Reliefmustern wird eine strahlungsempfindliche Auf-

zeichnungsschicht, die im wesentlichen aus dem erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemisch besteht, bildmäßig in solcher Dosis bestrahlt, daß die Löslichkeit der belichteten Bereiche in wäßrig-alkalischen Lösemitteln zunimmt und diese bestrahlten Bereiche dann selektiv mit dem alkalischen Entwickler entfernt werden können. Man erhält auf diese Weise ein positives Bild.

Ebenso ist auch eine Entwicklung mit organischen Lösemitteln wie Toluol oder Anisol möglich. Die unbelichteten Bereiche zeigen eine größere Lipophilie und werden daher abgetragen. Man erhält ein negatives Bild.

Das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch arbeitet je nach Wahl der Entwicklungsverfahren positiv oder negativ. Es eignet sich besonders als Photoresist zur Herstellung von Reliefstrukturen für Halbleiterbauelemente.

Die das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch enthaltenden Photoresistlösungen werden im allgemeinen in Schichten von 0,1 bis 5 µm, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 µm auf geeignete Substrate, beispielsweise oberflächlich oxidierte Silizium-Wafer durch Aufschleudern (spin coating) aufgetragen, getrocknet (z. B. bei Temperaturen zwischen 70 und 130 °C) und mit einer geeigneten Lichtquelle durch eine Photomaske bildmäßig belichtet. Als Lichtquellen eignen sich insbesondere kurzwellige UV-Strahlen (deep UV) mit Wellenlängen zwischen 200 und 300 nm. Besonders geeignete Lichtquellen sind Excimer-Laser von KrF (248 nm). Nach dem bildmäßigen Belichten wird- gegebenenfalls nach kurzem Ausheizen (post-bake) bei Temperaturen bis zu 150 °C - mit üblichen wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen - im allgemeinen bei pH-Werten zwischen 12 und 14 - entwickelt, wobei die belichteten Stellen ausgewaschen werden. Die Auflösung

- 10 -

liegt im Subhalbmikron-Bereich. Die für das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch benötigte Belichtungsenergie liegt im allgemeinen zwischen 5 und 200 mJ/cm<sup>2</sup> bei Schichtdicken von 1 µm.

5

Die entwickelten Resiststrukturen werden gegebenenfalls nachgehärtet. Dies geschieht im allgemeinen dadurch, daß man die Resiststruktur auf einer hot-plate bis zu einer Temperatur unter der Fließtemperatur erhitzt und anschließend mit UV-Licht einer Xenon-Quecksilberdampflampe (Bereich 200 bis 250 nm) ganzflächig belichtet. Durch diese Nachhärtung werden die Resiststrukturen vernetzt, so daß die Strukturen eine Fließbeständigkeit im allgemeinen bis zu Temperaturen von über 200 °C aufweisen. Die 10 Nachhärtung kann auch ohne Temperaturerhöhung unter Einstrahlung von UV-Licht erfolgen. Dies gilt insbesondere 15 dann, wenn energiereiche Strahlung verwendet wird.

20

Bevorzugte Anwendung findet das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch in lithographischen Prozessen zur Herstellung integrierter Schaltungen oder von diskreten elektrischen Bausteinen. Das aus dem Gemisch hergestellte Aufzeichnungsmaterial dient dabei als Maske für die folgenden Prozeßschritte. Hierunter zählen z.B. das 25 Ätzen des Schichtträgers, die Implantation von Ionen in den Schichtträgern oder die Abscheidung von Metallen oder anderen Materialien auf den Schichtträger. Daneben ist das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch auch für die Herstellung von Druckplatten geeignet.

30

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der Monomeren, Homo- und Copolymeren, sowie deren physikalische und lithographische Charakterisierung:

Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile (Gt) bzw. Gewichtsprozente (Gew.-%).

5      Beispiel 1:

Synthese von Methacrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester

10     Zu einer Lösung aus 53,4 g (0,30 mol) Brenzkatechin-monomethacrylat (BMM) in Tetrahydrofuran (THF) werden 60 g  $K_2CO_3$  gegeben. Unter Rühren wird dann bei Raumtemperatur eine Lösung von 72 g (0,33 mol) Pyrokohlensäure-di-tert.-butylester in THF zugetropft. Nach einigen Stunden ist die Umsetzung vollständig. Man gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, extrahiert mit Essigester, trocknet die organische Phase und zieht das Lösemittel ab. Das erhaltene Öl ist genügend rein [95%, gaschromatographisch bestimmt (GC)] für weitere Umsetzungen. Es kann jedoch destilliert werden, wenn zur Vermeidung säurekatalysierter Decarboxylierung eine geringe Menge Soda in den Destillationssumpf gegeben wird.

20     Siedepunkt: 121 °C (0,1 torr), Ausbeute: 97 %.

25     Beispiel 2:

Synthese von Methacrylsäure-(4-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester

30     Zu einer Lösung aus 53,4 g (0,30 mol) Hydrochinon-monomethacrylat (HMM) in THF werden 60 g  $K_2CO_3$  gegeben. Unter Rühren wird dann bei Raumtemperatur eine Lösung von 72 g (0,33 mol) Pyrokohlensäure-di-tert.-butylester in THF zugetropft. Nach einigen Stunden ist die Umsetzung vollständig. Man gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, extrahiert mit Essigester, trocknet die organische Phase und zieht das Lösemittel ab. Das erhaltene Öl kristalli-

- 12 -

siert innerhalb einiger Stunden aus. Das Produkt wird mit Petrolether gewaschen. Es ist für weitere Umsetzungen genügend rein (95 %, GC).

5 Schmelzpunkt: 49-50 °C, Ausbeute: 97 %.

Die folgenden Beispiele 3 bis 6 illustrieren Herstellung und Eigenschaften von Homo- und Copolymeren mit freien phenolischen Hydroxygruppen und ohne irgendwelche Schutzgruppen. Die Beispiele 7 und 8 belegen die überraschend höhere Transparenz der Schutzgruppen tragenden Polymeren für UV-Strahlung von 248 nm.

### Beispiel 3

15 Poly(brenzkatechinmonomethacrylat)

8,9 g (50 mmol) BMM werden mit 0,410 g (2,5 mmol) Azobisisobutyronitril (AIBN) in 50 ml destilliertem THF 8 h unter Stickstoffatmosphäre zum Rückfluß erhitzt. Das Polymer wird in Petrolether ausgefällt und im Vakuumtrockenschränk bei 50 °C getrocknet.

Ausbeute:	10,1 g
T <sub>G</sub> :	100 °C
UV <sub>248 nm</sub> :	0,48 μm <sup>-1</sup>
M <sub>w</sub> :	7500 g/mol, M <sub>n</sub> : 5000 g/mol

	Abtragsrate	Entwickler-konzentration
30	67 nm	0,18 n TMAH*
	200 nm	0,27 n TMAH
35	500 nm	0,36 n TMAH
	800 nm	0,40 n TMAH

\*Tetramethylammoniumhydroxid

Beispiel 4

## Poly(hydrochinonmonomethacrylat)

17,8 g (100 mmol) BMM werden mit 0,820 g (5,0 mmol) AIBN  
 5 in 100 ml destilliertem THF 8 h unter Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Das Polymer wird in Petrolether ausgefällt und im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet.

10 Ausbeute: 18,9 g  
 T<sub>G</sub>: 166 °C  
 UV<sub>248 nm</sub>: 1,55 μm<sup>-1</sup>  
 M<sub>W</sub>: 7500 g/mol      M<sub>n</sub>: 5000 g/mol

	Abtragsrate	Entwicklerkonzentration
15		
20	100 nm 4000 nm 11000 nm 30000 nm	0,08 n TMAH 0,12 n TMAH 0,18 n TMAH 0,27 n TMAH

Beispiel 5

Copolymere aus Brenzkatechinmonomethacrylat und Maleinimid werden nach den unter Beispiel 3 und Beispiel 4 beschriebenen Bedingungen mit 10, 20, 30, 40, 50 Mol-% Maleinimid hergestellt. Die Glastemperatur des 1:1-Copolymeren beträgt 166 °C.  
 30

Es wird bestimmt, um wieviel die Dicke einer Schicht aus einem Copolymer mit dem angegebenen Anteil an Maleinimid unter der Einwirkung einer 0,27 n wäßrigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) abnimmt (die Einwirkungszeiten sind jeweils gleich lang).  
 35

- 14 -

	Mol-% Maleinimid	Abtragsrate
5	10	800 nm/min
	20	2500 nm/min
	30	10000 nm/min
	40	30000 nm/min
10	50	* nm/min

\*nicht mehr eindeutig meßbar

Beispiel 6

15 Copolymeren aus Brenzkatechinmonomethacrylat und Hydrochinonmonomethacrylat werden nach den unter Beispiel 3 und Beispiel 4 beschriebenen Bedingungen copolymerisiert:

	Copolymeren-verhältnis BMM : HMM	Abtrags-rate nm/min 0,27 n MIF	UV <sub>248nm</sub> -Absorption μm auf Quarzwafer	Glas-temperatur °C DTA
20	1 : 0	67	0,46	100
	2 : 1	825	0,75	134
	1 : 1	1800	0,90	138
25	1 : 0	30000	1,55	166

30

Beispiel 7

Copolymeren aus Brenzkatechinmonomethacrylat und Methacrylsäure-(2-tert.-Butoxycarbonyloxy-phenyl)ester werden mit verschiedenen Mol-%-Gehalten an BMM nach den unter Beispiel 3 angegebenen Bedingungen copolymerisiert.

	Mol% BMM	M <sub>W</sub> (g/mol)	M <sub>W</sub> /M <sub>n</sub>	UV <sub>248 nm</sub> -Absorption (μm <sup>-1</sup> )
40	0	40000	1,9	0,26
	10	31300	1,7	*
	20	40000	1,9	*
	30	36600	2,1	*
45	40	22100	1,9	*
	50	16100	1,8	0,39

Die thermogravimetrische Analyse ergab Werte, die im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den theoretischen Werten übereinstimmen. Die Abspaltung der Schutzgruppe beginnt beim reinen Homopolymer bei 150 °C, beim 1:1-Copolymer bei 5 125 °C. Differentialthermoanalysen der Copolymeren ergeben bis 120 °C keine Glasübergangstemperaturen.

Beispiel 8

10 Poly[methacrylsäure(4-tert.-butoxycarbonyloxyphenyl)-ester] wird durch Polymerisation von Methacrylsäure(4-tert.-butoxycarbonyloxyphenyl)ester unter den im Beispiel 3 genannten Bedingungen erhalten.

15 UV<sub>248 nm</sub>: 0,26 μm<sup>-1</sup>  
Thermogravimetrie: gef.: 36,4 %, theor.: 36 %  
Zersetzungstemperatur: 162 °C  
Glasübergangstemperatur: > 120 °C

Beispiel 9

20 Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt, enthaltend

25 2,5 Gt eines Copolymers aus 30 % Brenzkatechinmonomethacrylat und 70 % Methacrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester,  
0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropansulfonat und  
7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

30 1,5 ml dieser Lösung werden durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 μm filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftmittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 sec. wird eine ca. 1 μm dicke homogene 35 Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 100 °C 60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bild-

mäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampflampe und einem zwischengeschalteten Interferenzfilter mit Strahlung von 248 nm bestrahlt ( $70 \text{ mJ/cm}^2$ ). Danach wird der Wafer 1 Minute bei  $80^\circ\text{C}$  gehalten und mit einer 0,405 n wässrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 180 s entwickelt. Strukturen von  $0,55 \mu\text{m}$  (line/space) werden aufgelöst.

10 Beispiel 10

Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt aus

15 2,5 Gt Terpolymer aus 30% Brenzkatechinmonomethacrylat und 50 % Methacrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester und 20% Methacrylsäure-(4-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester,  
0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropylsulfonat und  
20 7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

25 1,5 ml dieser Lösung werden durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von  $0,2 \mu\text{m}$  filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 s wird eine ca.  $1 \mu\text{m}$  dicke homogene Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei  $100^\circ\text{C}$  60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bildmäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampflampe und eines zwischengeschalteten Interferenzfilters mit Strahlung von 248 nm bestrahlt ( $70 \text{ mJ/cm}^2$ ). Danach wird der Wafer 1 Minute bei  $80^\circ\text{C}$  gehalten und mit einer 0,27 n wässrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 180 s entwickelt.  
30 Strukturen von  $0,45 \mu\text{m}$  (line/space) werden aufgelöst.

Beispiel 11

Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt aus

5      2,5 Gt     eines Terpolymers aus 10% Brenzkatechinmonomethacrylat, 70 % Methacrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester und 20 % Maleimid,

10     0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropansulfonat und

15     7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

1,5 ml dieser Lösung werden durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 µm filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 s wird eine ca. 1 µm dicke homogene Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 100 °C 60 s lang getrocknet, anschließend mir einer bildmäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampflampe und eines Interferenzfilters mit Strahlung von 248 nm bestrahlt (60 mJ/cm<sup>2</sup>). Danach wird der Wafer 1 Minute bei 80 °C gehalten und mit einer 0,27 n wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 60 s entwickelt. Strukturen von 0,50 µm (line/space) werden aufgelöst.

Beispiel 12

Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt aus

2,5 Gt     Copolymer aus 30 % Brenzkatechinmonomethacrylat und 70 % Methacrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester,

35     0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropan-sulfonat und

- 18 -

7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

1,5 ml dieser Lösung werden durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 µm filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 s wird eine ca. 1 µm dicke homogene Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 100 °C 60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bildmäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampflampe und eines Interferenzfilters mit Strahlung von 248 nm bestrahlt (70 mJ/cm<sup>2</sup>). Danach wird der Wafer 1 Minute bei 80 °C gehalten und mit einer wässrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 120 s entwickelt. Strukturen von 0,55 µm (line/space) werden aufgelöst.

Beispiel 13

Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt aus

2,5 Gt Copolymer aus 85 % Methacrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester und 15 % Maleimid,  
25 0,075 Gt Triphenylsulfonium-i,1,2,3,3,3-hexafluor-propansulfonat und  
7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

Von dieser Lösung werden 1,5 ml durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 µm filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 s wird eine ca. 1 µm dicke homogene Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 100 °C 60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bildmäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und

unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampflampe und eines Interferenzfilters mit Strahlung von 248 nm bestrahlt ( $70 \text{ mJ/cm}^2$ ). Danach wird der Wafer 1 Minute bei 80 °C gehalten und mit einer wässrigen 0,18 n Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 30 s entwickelt. Strukturen von 0,35  $\mu\text{m}$  (line/space) werden aufgelöst.

Beispiel 14

Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt aus

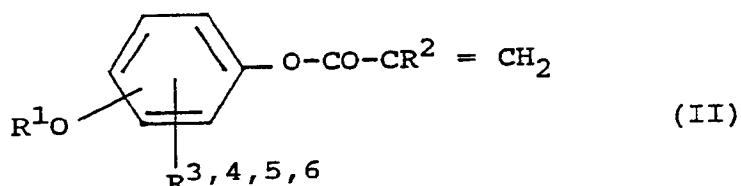
2,5 Gt Copolymer aus 30 % Brenzkatechinmonomethacrylat und 70 % Methacrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester,  
15 0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropansulfonat und  
7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

Von dieser Lösung werden 1,5 ml durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$  filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 s wird eine ca. 1  $\mu\text{m}$  dicke homogene Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 25 100 °C 60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bildmäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampflampe und eines Interferenzfilters mit Strahlung von 248 nm bestrahlt ( $70 \text{ mJ/cm}^2$ ). Danach wird der Wafer 1 Minute bei 30 80 °C gehalten und mit Anisol 120 s entwickelt. Strukturen von 0,55  $\mu\text{m}$  (line/space) werden aufgelöst.

Patentansprüche

## 1. Verbindung der allgemeinen Formel II

5



10

worin

15      R<sup>1</sup>      eine durch Säure abspaltbare Gruppe,  
 R<sup>2</sup>      (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, Halogen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl oder  
 Wasserstoff bedeutet, und  
 R<sup>3,4,5,6</sup>      voneinander unabhängig einen gegebenenfalls  
 halogen-substituierten aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen  
 Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein  
 Halogenatom oder Wasserstoff darstellen.

20

2. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß

25

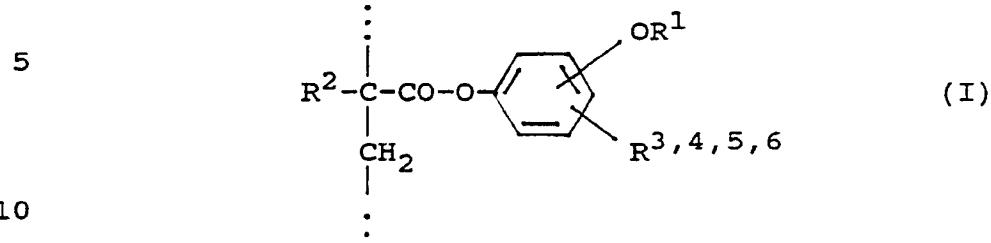
R<sup>1</sup>      eine Benzyl-, Trialkylsilyl-, Alkoxy carbonyl-, Tetrahydropyranyl- oder Tetrahydrofuranyl-Gruppe,  
 R<sup>2</sup>      Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist,  
 R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup>      Wasserstoff sind.

30

3. Verbindung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Gruppe R<sup>1</sup> eine tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe  
ist und OR<sup>1</sup> sich in ortho- oder para-Stellung befindet.

35

## 4. Polymer mit Einheiten der allgemeinen Formel I



worin

R<sup>1</sup> eine durch Säure abspaltbare Gruppe,  
 R<sup>2</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkyl, Halogen(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl oder Wasserstoff bedeutet, und  
 R<sup>3,4,5,6</sup> voneinander unabhängig einen gegebenenfalls halogen-substituierten aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom oder Wasserstoff darstellen.

## 5. Polymer gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß

R<sup>1</sup> eine Benzyl-, Trialkylsilyl-, Alkoxy carbonyl-, Tetrahydropyranyl- oder Tetrahydrofuranyl-Gruppe,  
 R<sup>2</sup> Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist,  
 R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> Wasserstoff sind.

6. Polymer gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe R<sup>1</sup> eine tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe ist und OR<sup>1</sup> sich in ortho- oder para-Stellung befindet.

## 7. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zu mindestens 10 mol-% aus Einheiten der allgemeinen Formel II und

- 22 -

zum Rest Einheiten, abgeleitet aus üblichen Vinylmonomeren, besteht.

8. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Homopolymer ist und neben den Einheiten der allgemeinen Formel I keine weiteren Einheiten enthält.  
5
9. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Terpolymer ist und neben Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten der allgemeinen Formel I mit  $R^1 = H$  oder einer nicht säurespaltbaren Gruppe und Einheiten, abgeleitet von einem weiteren polymerisierbaren Monomer, enthält.  
10  
15
10. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Terpolymer ist und neben Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten der Formel I mit  $R^1 = H$  oder einer nicht säurespaltbaren Gruppe enthält.  
20
11. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist und neben den Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten, abgeleitet aus Maleinimid, enthält.  
25
12. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist und neben Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten, abgeleitet aus einem Ester oder Amid der (Meth)acrylsäure oder Methacrylsäure selber, enthält.  
30  
35

13. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Terpolymer ist und neben zwei verschiedenen Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten abgeleitet aus einem Ester oder Amid der (Meth)acrylsäure oder Methacrylsäure selber, enthält.

5

14. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist und neben den Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten, abgeleitet aus Vinylether, enthält.

10

15. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein mittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, bevorzugt 5.000 bis 40.000, aufweist.

15

16. Strahlungsempfindliches Gemisch mit einem polymeren Bindemittel, das durch Säure abspaltbare Seitengruppen aufweist, und einer bei Bestrahlung eine starke Säure bildende Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 15 umfaßt.

20

17. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Säurebildner ein Sulfoniumsalz der allgemeinen Formel  $[(C_6H_5)_3S]^+X^-$  ist, wobei X besonders für Chlorid, Bromid, Perchlorat, Hexafluorophosphat, Hexafluorarsenat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, ein Sulfat oder ein Sulfonat, wie Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Tosylat, Hexafluorpropylsulfonat, steht.

25

30

35

18. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Säurebildner ein Nitrobenzylester, ein Bisulfonyldiazomethan, ein Pyrogallolsulfonsäureester oder ein Jodoniumsalz ist.  
5
19. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Säurebildners im strahlungsempfindlichen Gemisch 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe im Gemisch, beträgt.  
10
20. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Bindemittels im Gemisch 60 bis 99 Gew.-%, insbesondere 90 bis 97 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe im Gemisch, beträgt.  
15
21. Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer darauf befindlichen strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsempfindliche Schicht ein strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 20 enthält.  
20
22. Verfahren zur Herstellung von Reliefstrukturen oder zur Strukturierung von Wafern durch Auftragen einer Photoresistschicht, die nach dem Trocknen eine Dicke von 0,1 bis 5 µm aufweist, auf ein in üblicher Weise vorbehandeltes Substrat, bildmäßiges Belichten, gegebenenfalls Erhitzen auf Temperaturen bis 150 °C und Entwickeln entweder mit einer wäßrig-alkalischen Lösung für ein positives Bild oder mit einem organischen Lösemittel für ein negatives Bild, dadurch ge-  
25
- 30
- 35

- 25 -

kennzeichnet, daß die Photoresistschicht ein strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 enthält.

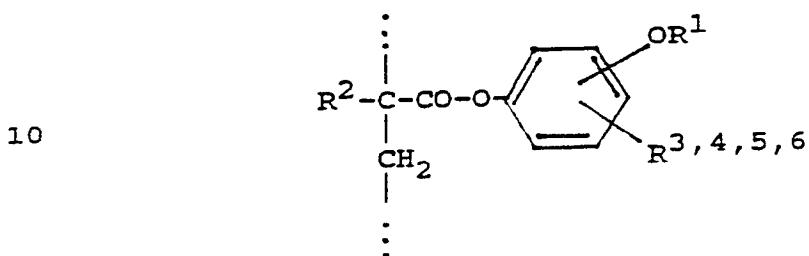
- 26 -

## GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro  
am 1. Mai 1992 (01.05.92) eingegangen;  
ursprüngliche Ansprüche 1-3 gestrichen; ursprüngliche  
Ansprüche 4-22 geändert und umnummiert in 1-19 (5 Seiten)]

1. Polymer bestehend aus Einheiten der allgemeinen  
Formel I

5



(I)

10

15

worin

R¹ eine durch Säure abspaltbare Gruppe,

R² ( $C_1-C_4$ )Alkyl, Halogen( $C_1-C_4$ )alkyl oder Wasserstoff bedeutet, und

20

R³, 4, 5, 6 voneinander unabhängig einen gegebenenfalls halogen-substituierten aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom oder Wasserstoff darstellen,

25

30

und gegebenenfalls Einheiten der allgemeinen Formel I, worin R¹ Wasserstoff oder eine durch Säure nicht abspaltbare Gruppe bedeutet und R² bis R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben, und/oder Einheiten aus üblichen Vinylmonomeren.

2. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die durch Säure abspaltbare Gruppe

35

R¹ eine Benzyl-, Trialkylsilyl-, Alkoxy carbonyl-, Tetrahydropyranyl- oder Tetrahydrofuranyl-Gruppe,

R² Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist,

R³ bis R⁶ Wasserstoff sind.

3. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe R<sup>1</sup> eine tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe ist und OR<sup>1</sup> sich in ortho- oder para-Stellung befindet.  
5
4. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zu mindestens 10 mol-% aus Einheiten der allgemeinen Formel I besteht.
- 10 5. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Homopolymer ist und neben den Einheiten der allgemeinen Formel I keine weiteren Einheiten enthält..
- 15 6. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Terpolymer ist und neben Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten der allgemeinen Formel I mit R<sup>1</sup> = H oder einer nicht säurespaltbaren Gruppe und Einheiten, abgeleitet von einem weiteren polymerisierbaren Monomer, enthält.  
20
- 25 7. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Terpolymer ist und neben Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten der Formel I mit R<sup>1</sup> = H oder einer nicht säurespaltbaren Gruppe enthält.
- 30 8. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist und neben den Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten, abgeleitet aus Maleinimid, enthält.
- 35 9. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist und neben Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen

Einheiten, abgeleitet aus einem Ester oder Amid der (Meth)acrylsäure oder Methacrylsäure selber, enthält.

5        10. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Terpolymer ist und neben zwei verschiedenen Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten abgeleitet aus einem Ester oder Amid der (Meth)acrylsäure oder Methacrylsäure selber, enthält.

10        11. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist und neben den Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten, abgeleitet aus Vinylether, enthält.

15        12. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein mittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, bevorzugt 5.000 bis 40.000, aufweist.

20        13. Strahlungsempfindliches Gemisch mit einem polymeren Bindemittel, das durch Säure abspaltbare Seitengruppen aufweist, und einer bei Bestrahlung eine starke Säure bildende Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 umfaßt.

25        14. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Säurebildner ein Sulfoniumsalz der allgemeinen Formel  $[(C_6H_5)_3S]^+X^-$  ist, wobei  $X^-$  besonders für Chlorid, Bromid, Perchlorat, Hexafluorophosphat, Hexafluorarsenat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, ein Sulfat oder ein Sulfonat, wie Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Tosylat, Hexafluorpropylsulfonat, steht.

30        35

15. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Säurebildner ein Nitrobenzylester, ein Bissulfonyldiazomethan, ein Pyrogallolsulfonsäureester oder ein Jodoniumsalz ist.  
5
16. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Säurebildners im strahlungsempfindlichen Gemisch 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe im Gemisch, beträgt.  
10
17. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Bindemittels im Gemisch 60 bis 99 Gew.-%, insbesondere 90 bis 97 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe im Gemisch, beträgt.  
15
18. Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer darauf befindlichen strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsempfindliche Schicht ein strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 20 enthält.  
20
19. Verfahren zur Herstellung von Reliefstrukturen oder zur Strukturierung von Wafern durch Auftragen einer Photoresistschicht, die nach dem Trocknen eine Dicke von 0,1 bis 5 µm aufweist, auf ein in üblicher Weise vorbehandeltes Substrat, bildmäßiges Belichten, gegebenenfalls Erhitzen auf Temperaturen bis 150 °C und Entwickeln entweder mit einer wässrig-alkalischen Lösung für ein positives Bild oder mit einem organischen Lösemittel für ein negatives Bild, dadurch ge-  
25
- 30
- 35

kennzeichnet, daß die Photoresistschicht ein strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP91/01707

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl<sup>5</sup> : C07C 69/96; G03F 7/039; C08F 20/30

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl <sup>5</sup>	C07C; G03F

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT<sup>9</sup>

Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	EP, A, 0380007 (BASF AG) 1 August 1990 compound Ih see page 5 claims see page 5 - page 12	1-3

\* Special categories of cited documents: <sup>10</sup>

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
05 December 1991 (05.12.91)	03 January 1992 (03.01.92)
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer
European Patent Office	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9101707  
SA 50768

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 05/12/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0380007	01-08-90	DE-A-	3902115	02-08-90

EPO FORM P004

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# **INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 91/01707

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC  
Int.-Kl. 5 C07C69/96; G03F7/039; C08F20/30

## **II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE**

Recherchierte Mindestpräfixe <sup>7</sup>	
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C07C ; G03F

**Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup>**

### III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN

Art. <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	<p>EP, A, 0 380 007 (BASF AG) 1. August 1990      VERBINDUNG Ih      siehe Seite 5      ANSPRUECHE      siehe Seite 9 - Seite 12</p> <p>----</p> 	1-3

*J. Kunkley*

<sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benennung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T"** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelldatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zur Verbindung der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X"** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y"** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "A"** Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

#### **IV. BESCHEINIGUNG**

Datum des Abschlusses der internationales Recherche <b>1</b> <b>05. DEZEMBER 1991</b>	Absendetermin des internationalen Recherchenberichts <b>03. 01. 92</b>
Internationale Recherchenbehörde <b>EUROPAISCHES PATENTAMT</b>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <b>KINZINGER J.M.</b>

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9101707  
SA 50768

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationales Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05/12/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0380007	01-08-90	DE-A-	3902115	02-08-90

EPO FORM P073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82